

ФАЗОВЫЙ, ТЕРМИЧЕСКИЙ И СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СИСТЕМЫ $M_2Cr_2O_7 - V_2O_5$ (M – щелочной элемент)

В.Н.Красильников, В.К.Слепухин*
Институт химии твердого тела УрО РАН,
620219, Екатеринбург, Первомайская, 91

*Уральский государственный технический университет (УГТУ-УПИ)
620002, Екатеринбург, Мира, 19

Поступила в редакцию 18 ноября 2000 г.

Методами рентгенофазового, микроскопического, ИК спектроскопического, термогравиметрического и химического анализов изучено взаимодействие дихроматов щелочных элементов с оксидом ванадия(V) при нагревании на воздухе. Установлено, что взаимодействие компонентов системы $Na_2Cr_2O_7 - V_2O_5$ проходит при последовательном образовании фаз состава $NaCrV_2O_8$ и $NaCrV_2O_7$. Для дихроматов калия, рубидия и цезия свойственно образование соединений только второго типа.

Красильников Владимир Николаевич - ведущий научный сотрудник Института химии твердого тела УрО РАН, кандидат химических наук, старший научный сотрудник.

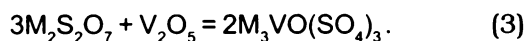
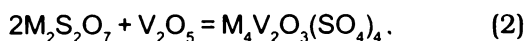
Область научных интересов: химия твердого тела и координационных соединений. Автор свыше 130 научных работ.

Слепухин Виталий Константинович - доцент кафедры ФХМА Уральского государственного технического университета - УПИ, кандидат химических наук, старший научный сотрудник.

Область научных интересов: оптическая спектроскопия и молекулярный спектральный анализ.

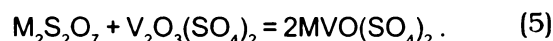
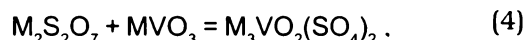
Автор свыше 140 научных работ.

Дисульфаты щелочных элементов при взаимодействии с оксидом ванадия(V) способны образовывать комплексные соединения (оксосульфатованадаты), содержащие различные оксованадиевые группы [1]:



В этих реакциях ион $S_2O_7^{2-}$ ведет себя как кислота по Локсу-Флуду: $S_2O_7^{2-} + O^{2-} = 2SO_4^{2-}$, то есть является акцептором O^{2-} [2]. Кислотный харак-

тер дисульфат-иона особенно наглядно демонстрируется реакциями:



Кристаллохимическое подобие ионов $S_2O_7^{2-}$ и $Cr_2O_7^{2-}$ [3], а также способность последнего проявлять акцепторные свойства в контакте с донорами O^{2-} [4] позволяют предположить возможность образования между $M_2Cr_2O_7$ и V_2O_5 соединений, подобных оксосульфатованадатам щелочных элементов. С учетом этого нами было предпринято исследование взаимодействий в системах

$M_2Cr_2O_7 - V_2O_5$, где М – щелочной элемент.

Синтез образцов проводили путем твердофазного отжига смесей реагентов при температурах на 10–20°С ниже точек плавления дихроматов с последующим повышением до 600°С. Квалификация исходных веществ была не ниже «х. ч.». Дихроматы лития и натрия использовали в виде дигидратов. Дихроматы рубидия, цезия и лития получали действием хромовой кислоты на соответствующие карбонаты с двукратной перекристаллизацией продуктов. Фазовый контроль осу-

ществляли с помощью рентгеновского дифрактометра УМ – 1 в Cu Ka - излучении и поляризационного микроскопа ПОЛАМ С–112 в проходящем свете. ИК спектры снимали на спектрофотометре Specord М-80 в диапазоне 4000 – 200 см⁻¹. Термогравиметрический анализ выполняли на дериватографе Q-1500 D при скорости нагревания 10 град/мин на воздухе. Данные химического анализа получены с использованием стандартных методик (табл. 1).

Таблица 1

Результаты химического анализа $MCrV_2O_7$ и $NaCrV_2O_8$, мас. %

Элемент	Соединение					
	$NaCrV_2O_7$		$KCrV_2O_7$		$NaCrV_2O_8$	
	Теор.	Эксп.	Теор.	Эксп.	Теор.	Эксп.
Na, K	7,96	8,08	12,82	12,88	7,54	7,63
Cr	18,00	17,96	17,05	17,12	17,06	17,10
V	35,27	35,20	33,41	33,50	33,42	33,46
O	38,77	-	36,72	-	41,99	-

Проведенное исследование показало, что в выбранных условиях термообработки ион $Cr_2O_7^{2-}$ не проявляет акцепторных свойств по отношению к оксид-иону O^{2-} . По этой причине взаимодействие оксида ванадия (V) с дихроматами не завершается образованием соединений, содержащих оксованадиевые группы и хромат-ион CrO_4^{2-} , а протекает согласно общей реакции:



В случае с дихроматом натрия процесс идет через промежуточную стадию образования полихромованадата ориентировочного состава $NaCrV_2O_8$, в структуре которого хром, по-видимому, имеет степень окисления (+5):



О двустадийности процесса взаимодействия дихромата натрия с оксидом ванадия(V) свидетельствуют кривые ТГ и ДТА, представленные на рис. 1, а. На первой стадии процесса удаляется 0.5 моль O_2 , на второй – 1.0 моль O_2 , что отвечает образованию $NaCrV_2O_8$ и $NaCrV_2O_7$ соответственно. Судя по кривым ТГ и ДТА, представленным на рис. 1, б, термическое разложение $NaCrV_2O_8$ с образованием $NaCrV_2O_7$ и выделением кислорода происходит в один этап при температуре 418°С. Эндотермический эффект на кривой ДТА при 540°С соответствует обратимому фазовому переходу $NaCrV_2O_7$.

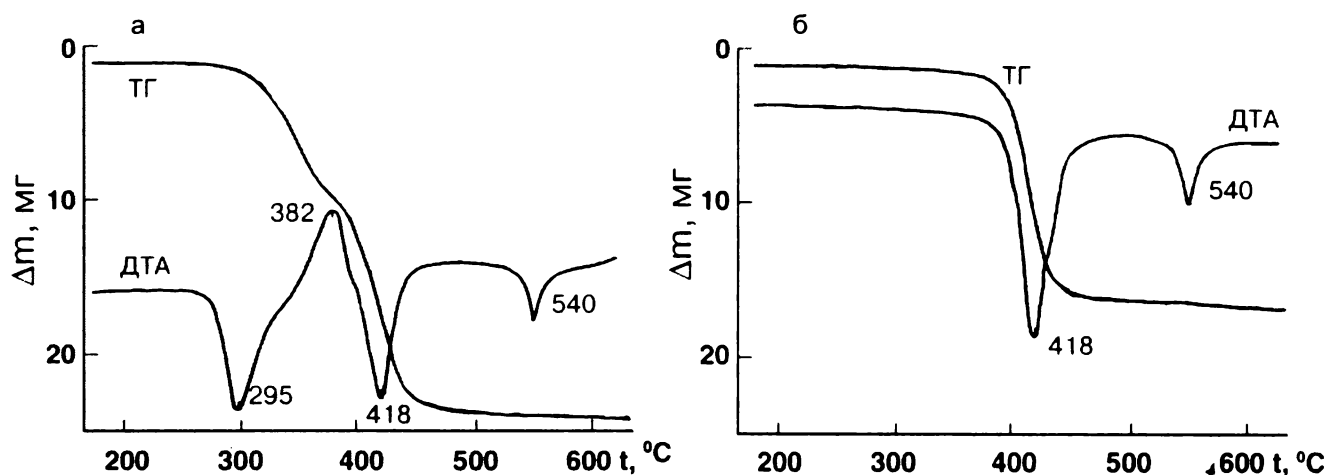


Рис.1. Кривые ТГ и ДТА механической смеси составов $Na_2Cr_2O_7 + 2V_2O_5$ (а) и $NaCrV_2O_8$ (б)

Высокое сходство ИК спектров NaV_3O_8 и NaCrV_2O_8 (рис.2) свидетельствует о близости их кристаллических структур. В спектрах обоих соединений в области частот валентных колебаний концевых связей V-O (Cr-O) [5, 6] наблюдается по три интенсивных полосы 996, 972, 958 и 994, 968, 956 см^{-1} соответственно. Частоты колебаний псевдоконцевых групп V-O \cdot (Cr-O \cdot) и мостиков V-O-V (V-O-Cr) характеризуются широкими интенсивными полосами поглощения, при этом частота асимметричных валентных колебаний мостиков в ИК спектре NaCrV_2O_8 смещена в высокочастотную область, а частота симметричных валентных колебаний – в низкочастотную.

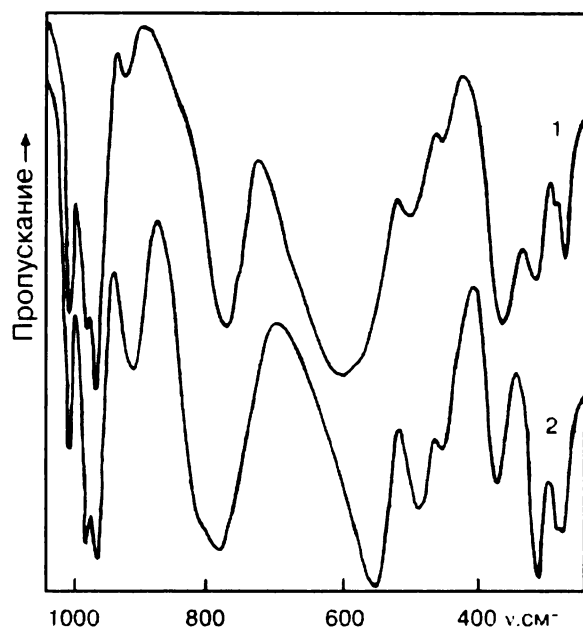


Рис.2. ИК спектры NaV_3O_8 (1) и NaCrV_2O_8 (2)

Диванадат KCrV_2O_7 получен в виде двух структурных модификаций, из которых низкотемпературная (α) изоструктурна NaCrV_2O_7 , что следует из данных ИК спектроскопии, рентгенофазового и микроскопического анализов. Как видно из рис.3 и табл.2, ИК спектры NaCrV_2O_7 и $\alpha\text{-KCrV}_2\text{O}_7$ практически идентичны, различия связаны лишь с аномально высоким значением частот симметричных валентных колебаний групп VO_3 в спектре первого соединения и с некоторым понижением частот симметричных валентных колебаний этих групп. Такое смещение $\nu_s(\text{VO}_3)$ в высокочастотную область не наблюдается ни у одного из известных диванадатов s- и d-элементов [7] и может быть объяснено поляризующим влиянием катионов Na^+ , располагающихся в структуре NaCrV_2O_7 вблизи групп VO_3 анионов $(\text{O}_3\text{V-O-VO}_3)^+$. Различия между ИК спектрами α - и β -модификаций KCrV_2O_7 более существенны

(табл. 2), что подразумевает соответствующие различия и в кристаллических структурах.

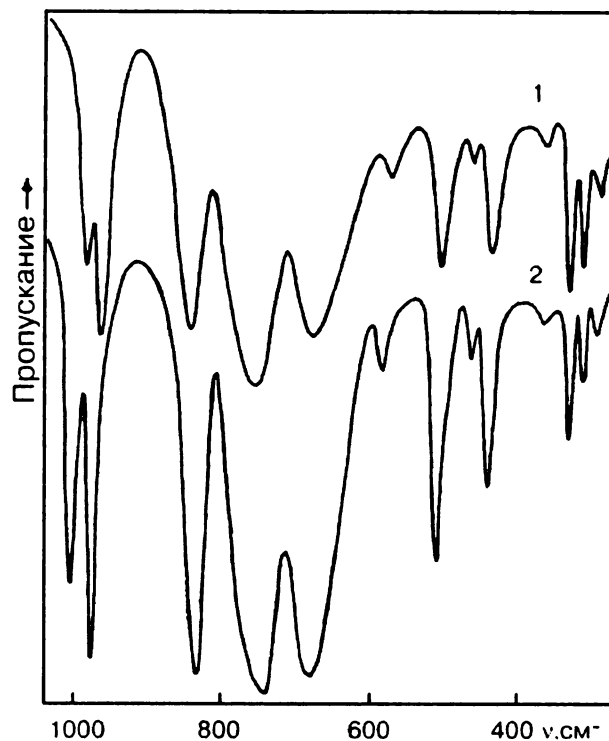


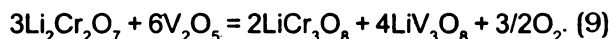
Рис.3. ИК спектры $\alpha\text{-KCrV}_2\text{O}_7$ (1) и NaCrV_2O_7 (2)

Таблица 2
Волновые числа (см^{-1}) максимумов полос поглощения в ИК спектрах диванадатов MCrV_2O_7

NaCrV_2O_7	$\alpha\text{-KCrV}_2\text{O}_7$	$\beta\text{-KCrV}_2\text{O}_7$
1000 - $\nu_s(\text{VO}_3)$	980	~ 980
972	960	964
832 - $\nu_{as}(\text{VO}_3)$	840	784
740 - $\nu_{as}(\text{VOV})$	752	760
680	670	654
584 - $\nu_s(\text{VOV})$	572	643
506	504	588
460 - $\delta(\text{VO}_3)_t$	460	552
442 - $\rho(\text{O}'\text{VO}_3)$	437	424
362	366	352
328	328	304
312	312	286
290	288	264

Низкотемпературная модификация стабильна до 500 °С. Из расплава исходного состава $5\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{V}_2\text{O}_5$, выдержанного при 400 и 460 °С, были выделены обе структурные модификации KCrV_2O_7 в виде зеленых игольчатых (α -модификация) и красно-бурых призматических (β -моди-

фикация) кристаллов. Межплоскостные расстояния диванадатов MCrV_2O_7 ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$), синтезированных ранее [8, 9] твердофазным способом, совпадают с таковыми для NaCrV_2O_7 и $\beta\text{-KCrV}_2\text{O}_7$, полученными по реакции (6). Исследование взаимодействия компонентов смеси $\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{V}_2\text{O}_5$ выявило для нее последовательность превращений, сходную с описываемой реакциями (7), (8), но на первом этапе образуется не LiCrV_2O_8 , а смесь двух фаз:



Соединение LiCr_3O_8 было синтезировано ранее автоклавным способом при давлении кислорода около 1000 атмосфер [10], в его кристалли-

ческой структуре хром находится в двух состояниях окисления (+3) и (+6) [11]. Соединение, представленное в реакции (9) как LiV_3O_8 , в действительности имеет дефицит по кислороду и относится к классу оксидных ванадиевых бронз [12]. Дихроматы рубидия и цезия образуют с оксидом ванадия(V) зеленые диванадаты MCrV_2O_7 со структурой $\alpha\text{-KCrV}_2\text{O}_7$. Соединений типа MCrV_2O_8 калий, рубидий и цезий не образуют, для дихроматов этих элементов характерно взаимодействие с оксидом ванадия(V) в одну стадию с выделением кислорода в количествах, соответствующих восстановлению хрома до трехвалентного состояния.

ЛИТЕРАТУРА

1. Красильников В.Н. Оксосульфатованадаты щелочных элементов и таллия: Дисс. канд. хим. наук. Свердловск: Институт химии УНЦ АН СССР, 1984. 168 с.
2. Mineely P. J., Tariq S. A. Molten Potassium Pyrosulfate: the Reactions of 12 Alkali – Metal Halides // Aust. J. Chem. 1984. V.37, №.1. P.191 – 195.
3. Лазарев А. Н., Тенишева Т. Ф. Колебательные спектры и химическое строение ионов и молекул типа X_2O_7 // Докл. АН СССР. 1967. Т.177, № 4. С.849 – 852.
4. Salarzadeh I., Tariq S. A. The Reactions of 11 Compounds of Copper, Silver and Chromium with the Molten Lithium – Sodium – Potassium Carbonate Eutectic // Aust. J. Chem. 1986. V.39, №.7. P.1119 – 1127.
5. Кристаллов Л.В., Корякова О.В., Переляева Л.А. Анализ колебательных спектров MV_3O_8 , где $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$ // Журн. неорган. химии. 1987. Т.32, № 8. С.1811 – 1816.
6. Dimitriev Y., Arnaudov M., Dimitriev V. Phase Diagram and Infrared-Spectral Investigation of the $2\text{TeO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ – $\text{Na}_2\text{O-V}_2\text{O}_5\text{-2TeO}_2$ System // J. Solid State Chem. 1981. V.38, №.1. P.55 – 61.
7. Pedregosa J. C., Baran E. J., Aymonino P. J. Kristall-chemisches Verhalten und I-R – Spektren einiger Divanadate des Thortveitit – Typs und verwandter Strukturen // Z. anorg. allg. Chem. 1974. B.404. H.3. S.308 – 320.
8. Фотиев А. А., Сурат Л. Л. Фазовый состав и равновесия в системе $\text{FeVO}_4 - \text{CrVO}_4 - \text{AlVO}_4 - \text{NaVO}_3$ // Журн. неорган. химии. 1982. Т.27, № 12. С.3186 – 3170.
9. Сурат Л. Л., Фотиев А. А. Фазовый состав и равновесия в системе $\text{FeVO}_4 - \text{CrVO}_4 - \text{AlVO}_4 - \text{KVO}_3$ // Журн. неорган. химии. 1983. Т.28, № 7. С.1867 – 1870.
10. Foster J. J., Hambly A.N. Preparation and Properties of Alkali Metal Chromium Oxides of Formula MCr_3O_8 // Aust. J. Chem. 1976. V.29, № 10. P.2137 – 2148.
11. Wilhelmi K.-A. The Structure of LiCr_3O_8 // Arkiv For Kemi. 1966. B.26. H.2. S.131 – 139.
12. Фотиев А. А., Волков В. Л., Капусткин В. К. Оксидные ванадиевые бронзы. М.: Наука, 1978. 178 с.

* * * * *